

## METHOD FOR CONTROLLING FILM CRYSTALLINITY

Publication number: JP9013166

Publication date: 1997-01-14

Inventor: KURATANI NAOTO; MURAKAMI YASUO; IMAI OSAMU; OGATA KIYOSHI

Applicant: NISSIN ELECTRIC CO LTD

Classification:

- international: C23C14/22; C23C14/22; (IPC1-7): C23C14/22

- European:

Application number: JP19950160505 19950627

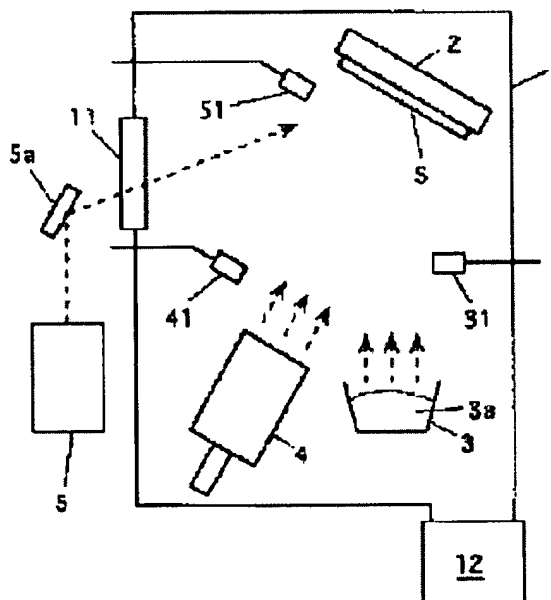
Priority number(s): JP19950160505 19950627

Report a data error here

### Abstract of JP9013166

**PURPOSE:** To control the crystallinity of a formed film and to obtain a desired feature at the time of forming a film on the substrate by PVD method, etc., by using photon irradiation at the same time when the film is formed.

**CONSTITUTION:** In a vacuum vessel 1 provided with an evacuating device 12, a vapor-deposition material 3a is heated and vaporized from a vapor source 3 and deposited on a substrate S, and a film is formed while controlling its thickness with a monitor 31. In this vacuum deposition, the film is irradiated with a laser beam as a photon source from a laser beam irradiation device 5 simultaneously, alternately or after the deposition through a reflecting mirror 5a and a light transmitting window 11. The film thickness and photon dose are controlled by a laser beam energy measuring device 51. Ion irradiation is jointly conducted, if necessary, with the ion from the ion source 4 under the control of the ionic current measuring device 41 in addition to the photon irradiation.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-13166

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/22

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 14/22

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-160505

(22) 出願日

平成7年(1995)6月27日

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72) 発明者 鞍谷 直人

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72) 発明者 村上 泰夫

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72) 発明者 今井 修

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 谷川 昌夫

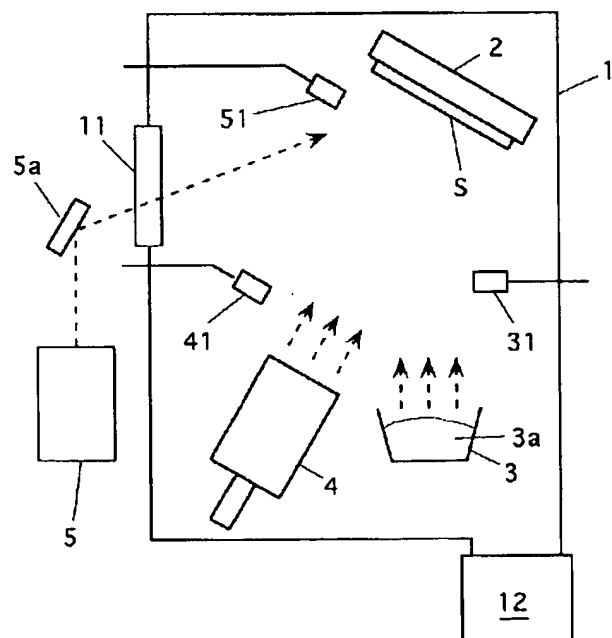
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜結晶性の制御方法

(57) 【要約】

【目的】 基体上に膜を形成するにあたり、該膜の結晶性を制御する方法を提供する。

【構成】 基体上に膜を形成するにあたり、膜形成にフォトン照射を併用することで膜の結晶性を制御する膜結晶性の制御方法、又は、基体上に膜を形成するにあたり、膜形成にフォトン照射及びイオン照射を併用することで膜の結晶性を制御する膜結晶性の制御方法。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 基体上に膜を形成するにあたり、該膜形成にフォトン照射を併用することで該膜の結晶性を制御することを特徴とする膜結晶性の制御方法。

【請求項2】 基体上に膜を形成するにあたり、該膜形成にフォトン照射及びイオン照射を併用することで該膜の結晶性を制御することを特徴とする膜結晶性の制御方法。

**【発明の詳細な説明】**

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基体上に形成される膜の結晶性を制御する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】各種基体が有する諸特性、例えば機械的特性、化学的特性、電気的特性、光学的特性、磁気的特性等を改善させたり、又、新たな特性を付与したりする目的で該基体上に各種膜を形成するために、様々な方法が試みられている。このような成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、これら方法にイオン照射アシストを併用するイオン蒸着薄膜形成法等のPVD法やプラズマCVD法等を例示することができる。

【0003】これら成膜方法のうち真空蒸着法、スパッタ蒸着法、イオン蒸着薄膜形成法等のPVD法はCVD法に比して低温下で膜形成できるので、工業的に広く利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような各種の方法により形成された膜は、その結晶性が該膜の内部応力や誘電率等の特性に強い影響を及ぼすことが知られている。例えば、Surface and Coatings Technology、vol.66、p.310（エルゼビア社、1994年）によると、ニッケル（Ni）の蒸着とアルゴン（Ar）イオン照射を併用して形成したNi膜において、該膜の結晶性が高いほど圧縮応力が強くなり、該膜の結晶性が低いほど引張応力が強くなることが報告されている。また、Nuclear Instruments and Methods in Physics research、vol.B59/60、p.229（ノース・ホーランド・フィジクス出版、1991年）によると、アルミニウム（Al）の蒸着と窒素イオン照射を併用して形成した窒化アルミニウム（AlN）膜において、該膜の結晶性が高いほど誘電率が向上することが報告されている。

【0005】そこで本発明は、基体上に膜を形成するにあたり、該膜の結晶性を制御する方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、次の①②の膜結晶性の制御方法を提供する。

① 基体上に膜を形成するにあたり、該膜形成にフォトン照射を併用することで該膜の結晶性を制御することを

特徴とする膜結晶性の制御方法。

② 基体上に膜を形成するにあたり、該膜形成にフォトン照射及びイオン照射を併用することで該膜の結晶性を制御することを特徴とする膜結晶性の制御方法。

【0007】本発明の①及び②の方法における膜形成方法としては、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、レーザアブレーション法、イオンプレーティング法等のPVD法、プラズマCVD法等のCVD法等が考えられる。真空蒸着法については、蒸着物質の加熱手段は特に制限はなく、例えば電子ビーム、抵抗、レーザ、高周波等の手段を挙げることができる。また、スパッタ蒸着法についても、蒸着物質をスパッタする手法は特に制限はなく、例えばイオンビーム、マグネトロン、高周波等の手段により蒸着物質をスパッタすることができる。レーザアブレーション法については、照射するレーザとして、エキシマレーザ、炭酸ガスレーザ、YAGレーザ等を挙げることができるが、レーザの種類には特に制限はない。

【0008】本発明の①及び②の方法において、膜形成にフォトン照射或いはフォトン照射及びイオン照射を併用するにあたり、膜形成と同時、交互、又はその後にフォトン或いはフォトン及びイオンを照射することが考えられる。また、前記②の方法においては、フォトン照射とイオン照射は必ずしも同時に行う必要はなく、それぞれ独立して、膜形成と同時、交互又はその後に行うことができる。

【0009】本発明の①及び②の方法において、フォトン照射に用いるレーザ照射装置は特に制限はなく、例えばエキシマレーザ照射装置、炭酸ガスレーザ照射装置、YAGレーザ照射装置等を用いることができる。本発明の①及び②の方法において、フォトン照射を併用して膜結晶性を制御するにあたり、基体上に到達する膜構成原子数とフォトン数との比（フォトン輸送比）を適宜調整することが考えられる。

【0010】本発明の②の方法における、照射イオンとしては、膜構成元素を含むイオンの他、不活性ガスイオン（ヘリウム（He）イオン、ネオン（Ne）イオン、アルゴン（Ar）イオン、クリプトン（Kr）イオン、キセノン（Xe）イオン）等を用いることができる。本発明の②の方法において、イオン照射を併用して膜結晶性を制御するにあたり、イオン種、イオン加速エネルギー、基体上に到達する（イオンに由来しない）膜構成原子数とイオン数との比等を適宜調整することが考えられる。

【0011】また、イオン照射に用いるイオン源の方式は特に限定はなく、例えばバケット型、カウフマン型等のものが考えられる。

【0012】

【作用】本発明の①の方法によると、基体上への膜形成にフォトン照射を併用することで該膜の結晶性を制御できる。通常、フォトン照射量を多くすると該膜の結晶性

は向上する。本発明の②の方法によると、基体上への膜形成に光子照射及びイオン照射を併用することで該膜の結晶性を制御できる。通常、光子照射量を多くすると該膜の結晶性は向上する。また、該膜の結晶性はイオン加速エネルギー及びイオン種に依存する。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。図1は本発明の膜結晶性の制御方法の実施に用いる成膜装置の概略構成を示している。この装置は真空容器1を有し、容器1内には被成膜基体Sを支持するホルダ2及びホルダ2に対向する位置には蒸発源3及びイオン源4が設けられている。また、容器1外にはレーザー照射装置5が設けられ、レーザー光を反射鏡5aで反射させた後、容器1壁の一部に設けられた光透過窓11を通してホルダ2上に載置される基体Sに照射できるようになっている。また、容器1内の所定の位置に膜厚モニタ31、イオン電流測定器41及びレーザーエネルギー測定器51が配置され、それぞれ、基体Sに対する蒸着量、イオン照射量、光子照射量を測定できるようになっている。なお、真空容器1には排気装置12が付設されており、容器1内を所定の真空度にすることができる。

【0014】この装置を用いて、本発明の①の膜結晶性の制御方法を実施するにあたっては、被成膜基体Sを容器1内に搬入し、ホルダ2に支持させた後、排気装置12の運転にて容器1内を所定の真空度とする。次いで、蒸発源3から蒸発物質3aを蒸発させて基体S上に成膜する。そして、これと同時に、交互又は該蒸着後に該蒸着面にレーザー照射装置5から光透過窓11を通してレーザー光を照射することにより形成される膜の結晶性を制御する。基体Sに対する蒸発物質3aの蒸着量と光子照射量との比は、膜厚モニタ31で物質3aの蒸着量をモニタし、レーザーエネルギー測定器51で光子照射量をモニタすることで調整する。なお、イオン源4はここでは用いない。

【0015】また、この装置を用いて、本発明の②の膜結晶性の制御方法を実施するにあたっては、前記①の方法と同様にして基体S上への蒸発物質3aの蒸着を行い、これと同時に、交互又は該蒸着後に、該蒸着面に、それぞれ独立してレーザー照射装置5からのレーザー光照射及びイオン源4からのイオン照射を行うことにより、形成される膜の結晶性を制御する。基体Sに対する蒸発物質3aの蒸着量、光子照射量及びイオン照射量のそれぞれの割合は、膜厚モニタ31で物質3aの蒸着量をモニタし、レーザーエネルギー測定器51で光子照射量をモニタし、イオン電流測定器41でイオン照射量をモニタすることで調整する。

【0016】なお、前記①及び②の方法において、基体Sへの膜形成を蒸発物質3aの蒸着により行っているが、本発明の膜結晶性の制御方法における膜形成はこれに限らず、どのような方法で行ってもよい。次に本発明

の①の方法によりニッケル(Ni)膜の結晶性を制御した実験例及びその結果得られたNi膜について説明する。

実験例1

シリコンからなる基体Sを容器1内に搬入し、ホルダ2に支持させた後、容器1内を $5 \times 10^{-7}$  Torrの真空度とした。次いで、電子ビーム蒸発源3を用いて純度3N(99.9%)のNiを蒸気化し、基体S上に成膜した。それと同時に、エキシマレーザー照射装置5からKrFレーザーを光透過窓11を通して該蒸着面に照射した。このとき、蒸着Ni原子1個当たり照射光子量が500個となるように調整し、膜厚5000ÅのNi膜を形成した。

比較例1

実験例1においてエキシマレーザー照射装置5からのKrFレーザー照射を行わず、その他の条件は実験例1と同様にして膜厚5000ÅのNi膜を形成した。

【0017】次に、実験例1及び比較例1により得られたNi膜について、X線回折法により結晶性を評価した。X線回折パターンを図2に示す。図2において、上段が比較例1による回折パターンを示し、下段が実験例1による回折パターンを示している。 $2\theta = 44.5^\circ$ のNi(111)面からの回折強度は、比較例1によるNi膜より実験例1によるNi膜の方が大きく、結晶性が制御されていることが分かる。

【0018】次に、本発明の②の方法によりNi膜の結晶性を制御した実験例及びその結果得られたNi膜について説明する。

実験例2

シリコンからなる基体Sを容器1内に搬入し、ホルダ2に支持させた後、容器1内を $5 \times 10^{-7}$  Torrの真空度とした。次いで、電子ビーム蒸発源3を用いて純度3N(99.9%)のNiを蒸気化し、基体S上に成膜した。それと同時に、バケット型イオン源4に純度5N(99.999%)のArガスを容器1内が $5 \times 10^{-5}$  Torrになるまで導入し、イオン化させ、前記蒸着面に加速エネルギー2keVで照射した。また、このとき基体S上に到達するNi原子数とArイオン数の比(Ni/Ar輸送比)が1.5となるように調整した。さらに、Niの蒸着及びArイオンの照射と同時に、エキシマレーザー照射装置5からKrFレーザーを光透過窓11を通して前記蒸着面に照射した。このとき、蒸着Ni原子1個当たり照射光子量が500個となるように調整し、膜厚5000ÅのNi膜を形成した。

比較例2

実験例2においてエキシマレーザー照射装置5からのKrFレーザー照射を行わず、その他の条件は実験例2と同様にして、膜厚5000ÅのNi膜を形成した。

【0019】実験例2及び比較例2により得られたNi膜についてX線回折法により結晶性を評価した。X線回

折パターンを図3(A)、図3(B)に示す。図3(B)は図3(A)において縦軸を拡大したものである。また、図3(A)及び(B)において、上段が比較例2による回折パターンを示し、下段が実験例2による回折パターンを示している。 $2\theta=44.5^\circ$ のNi(111)面からの回折強度は、比較例2によるNi膜より実験例2によるNi膜の方が大きい。また、比較例2によるNi膜では $2\theta=51.9^\circ$ のNi(200)面及び $2\theta=76.4^\circ$ のNi(220)面からの回折が確認されるのに対し、実験例2によるNi膜では確認されていない。これらのことから、実験例2によるNi膜では(111)面の配向性や結晶化度すなわち結晶性が制御されていることが分かる。

【0020】

【発明の効果】本発明方法によると、基体上に膜を形成するにあたり、該膜の結晶性を制御する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜結晶性の制御方法の実施に用いる成

膜装置の概略構成を示す図である。

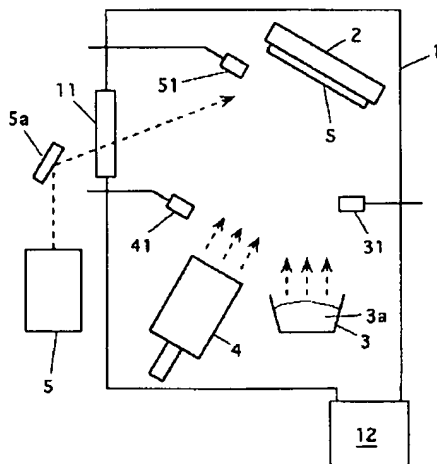
【図2】本発明の1実施例により得られたNi膜のX線回折パターンを示す図である。

【図3】本発明の他の実施例により得られたNi膜のX線回折パターンを示す図である。

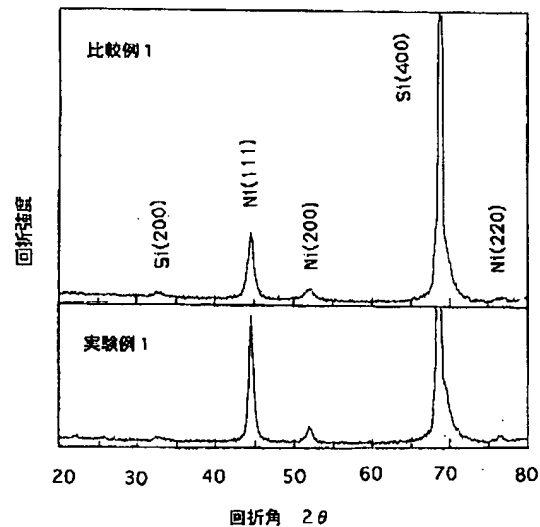
【符号の説明】

- 1 真空容器
- 11 光透過窓
- 12 排気装置
- 2 基体ホルダ
- 3 蒸発源
- 3a 蒸発物質
- 31 膜厚モニタ
- 4 イオン源
- 41 イオン電流測定器
- 5 レーザ照射装置
- 5a 反射鏡
- 51 レーザエネルギー測定器
- S 被成膜基体

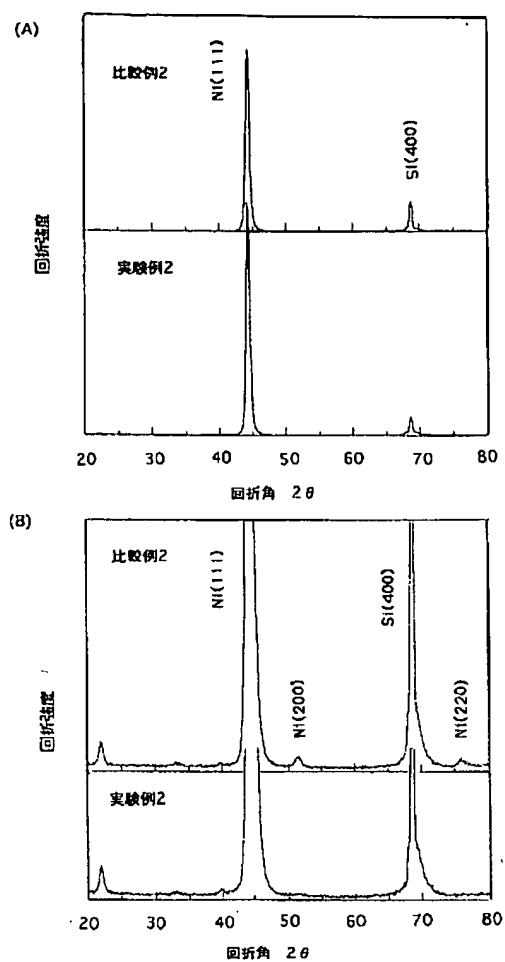
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 緒方 潔  
京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機  
株式会社内